

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-220395

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

B01J 23/40

B01D 53/36

B01J 23/89

C01G 51/00

(21)Application number : 04-061277

(71)Applicant : DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : FUJIKAWA HIROTOSHI
TANAKA HIROHISA

(54) PRODUCTION OF TERNARY CATALYST EXCELLENT IN LOW-TEMPERATURE ACTIVITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the ternary catalyst capable of sufficiently purifying even a low-temp, exhaust gas by impregnating a perovskite-structure multiple oxide carrier or further a carrier contg. a heat-resistant oxide with an aq. soln. of noble metal salts with the pH specified, drying and then calcining the impregnated carrier.

CONSTITUTION: A carrier is impregnated with an aq. soln. of noble metal salts adjusted to $\geq \text{pH}10$, and the impregnated carrier is dried and then calcined. One or ≥ 2 kinds of metals are selected from the group consisting of Pd, Pt, Ru, Rh and Ir and used as the noble metals, and Pd is especially preferable. The carrier is the perovskite-structure multiple oxide expressed by the formula $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Mo}_3$ (Ln is the rare-earth metals except Cl, A is Cl or alkaline-earth metals, M is one or ≥ 2 kinds among the transition metals consisting of Mn, iron, Co, Ni, Cu, Pd and Ru and $0 < x < 1$). Meanwhile, a heat-resistant oxide contg. Cl, Zn and rare-earth metals other than Ce and at least a part of which forms a multiple oxide is further incorporated as a promoter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3144880

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-220395

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 8 月 31 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
B01J 23/40	A	8017-4G
B01D 53/36	104 A	9042-4D
B01J 23/89	A	8017-4G
C01G 51/00	B	8516-4G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-61277	(71) 出願人	000002967 ダイハツ工業株式会社 大阪府池田市ダイハツ町 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 2 月 14 日	(72) 発明者	藤川 寛敏 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン ター内
		(72) 発明者	田中 裕久 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン ター内
		(74) 代理人	弁理士 野口 繁雄

(54) 【発明の名称】 低温活性に優れた三元触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 三元触媒で排ガス温度が低い条件でも十分な浄化活性を示すようにする。

【構成】 pHを10より大きく調整した貴金属塩水溶液を、ペロブスカイト型複合酸化物担体または更に耐熱性酸化物を含んだ担体に含浸させ、乾燥後、焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHを10より大きく調整した貴金属塩水溶液を担体中含浸させ、乾燥後、焼成することとを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 貴金属はPd、Pt、Ru、Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属である請求項1、2又は3に記載の触媒の製造方法。

【請求項3】 貴金属はPdである請求項4に記載の触媒の製造方法。

【請求項4】 担体が一般式 $L_{n-1-x}A_xMO_3$ (L_n はCeを除く希土類金属、AはCe又はアルカリ土類金属、MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd及びRuからなる遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$)で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物である請求項1に記載の触媒の製造方法。

【請求項5】 Ce及びZr、又はさらにCe以外の希土類金属を含み少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物を助触媒さらに含ませる請求項4に記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び酸化窒素(NO_x)の浄化能力に優れた排気ガス浄化用三元触媒、特に自動車用ガソリンエンジンなどにおいて、アイドリング時などの排ガス温度が低い条件でも浄化活性を示す三元触媒と、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 排気ガス浄化用三元触媒としてはアルミナ単体にPt、Rh、Pdなどの貴金属を担持した貴金属触媒が実用化されて広く使用されている。また、希土類金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、CO、HC及び NO_x を浄化する安価な排気ガス浄化用三元触媒として実用化が期待されている(特開昭59-87046号公報、特開昭60-82138号公報参照)。このペロブスカイト型複合酸化物はCO、HCの浄化能力は優れているが、 NO_x の浄化能力がやや劣っており、自動車排ガス用の三元触媒として実用に供するには十分でない。そこで、ペロブスカイト型複合酸化物触媒の NO_x 浄化能力を高めるために、貴金属を共存させることも提案されている(特開平1-168343号公報、特開平2-90947号公報参照)。特に特開平2-90947号公報にはpHを7~10に調整した貴金属塩水溶液をペロブスカイト型複合酸化物担体中含浸させ、乾燥後、焼成する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの触媒は、自動車のガソリンエンジンにおいて、走行時のような排ガス温度が高い条件では優れた浄化活性を示すが、アイドリ

ング時などの排ガス温度が低い条件では十分な浄化活性を示さない。排ガス規制強化にともなってそのような排ガス温度が低い条件でも十分な浄化活性を示す触媒が望まれている。本発明は排ガス温度が低い条件でも十分な浄化活性を示す三元触媒を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明では、pHを10より大きく調整した貴金属塩水溶液を担体中含浸させ、乾燥後、焼成する。貴金属はPd、Pt、Ru、Rh及びIrからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属であり、特にPdが好ましい。担体は、 Al_2O_3 、又は一般式 $L_{n-1-x}A_xMO_3$ (L_n はCeを除く希土類金属、AはCe又はアルカリ土類金属、MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd及びRuからなる遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$)で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物である。

【0005】 この触媒で高温においても浄化活性を維持できるようにするため、Ce及びZr、又はさらにCe以外の希土類金属を含み少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物を助触媒としてさらに含ませる。担体100重量部に対して、貴金属換算で0.2~5.0重量部を含みpHが10より大きく調整された貴金属塩水溶液を含浸させ、乾燥後250~800℃の温度で焼成する。

【0006】 水溶性貴金属塩としては、テトラアミンパラジウムジクロライド $Pd(NH_3)_4Cl_2$ やテトラアミンパラジウム水酸塩 $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ などの塩基性水溶液にアンモニア水や酸を添加してpH>10になるように調製して用いるか、 $PdCl_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ などの塩化物、 $Pd(NO_3)_2$ 、 $Ru(NO_3)_3$ 、 $Rh(NO_3)_3$ などの硝酸塩、又は $Pd(NO_3)_2 \cdot (NH_3)_2$ 、 $Pt(NO_3)_2 \cdot (NH_3)_2$ などのジニトロジアミン塩などの酸性水溶液にアンモニア水を添加してpH>10になるように調製して用いる。

【0007】

【発明の効果】 本発明の方法により製造される触媒はアイドリング時などの排ガス温度が百数十~二百数十℃の低い条件においても浄化活性を示すことができる。また、耐熱性酸化物をさらに含めた場合には、900℃以上の高温でも耐久性のある触媒となる。

【0008】

【実施例】

(実施例1) 硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4重量%) 25重量部を純水1700重量部で希釈した。Pd換算で1.1重量部となった。この溶液はpHが1.7であったので、アンモニア水を添加してpHが11.0となるように溶液を調製した。担体に用いるペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物は次のように作成した。ペロブスカイト型複合酸化物を共沈法により作成するた

めに、硝酸ランタン 1 0 3 . 9 g、硝酸セリウム 2 6 . 1 g、硝酸コバルト 3 4 . 9 g、硝酸鉄 7 2 . 7 g を純水に溶解した水溶液 0 . 3 リットルと、中和共沈剤としての炭酸ナトリウム 5 0 g を溶解した水溶液 0 . 5 リットルとを用意し、中和共沈剤を先の水溶液に滴下し、共沈物を得た。その共沈物を十分水洗し、濾過した後、真空乾燥した。これを 6 0 0 °C で 3 時間大気中で焼成後、粉碎し、その後、8 0 0 °C で 3 時間大気中で焼成を行ない、さらに粉碎してペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) O_3 の粉末を作成した。耐熱性酸化物を作成するために、市販の高比表面積の酸化セリウム粉末 (CeO_2 比表面積 $170\text{m}^2/\text{g}$ 、純度 99.9% / TREO (全希土類酸化物)) 111.9 g を用意し、これにオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液 (液比重 1.51、液中に ZrO_2 換算で 25.0 重量% 含まれる) 147.9 g、及び硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液 (液比重 1.62、液中に Y_2O_3 換算で 21.7 重量% 含まれる) 26.0 g を加え、よく攪拌して混合しながら 110 °C で 10 時間大気中で乾燥した。その後、大気中で 6 0 0 °C で 3 時間焼成を行ない、($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$) O_3 複合酸化物を約 150 g 得た。

【0009】スラリーコート担体を得るために、先のペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) O_3 の 50 重量部と、耐熱性酸化物 ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$) O_3 の 50 重量部とを純水 100 重量部に加え、ボールミルで 12 時間粉碎して得たスラリーをコージェライト質の耐熱性ハニカム担体に流し込み、余部のスラリーを空気流で吹き払い、乾燥 (例えば 130 °C で 24 時間) させた後、6 0 0 °C で大気中 3 時間焼成してペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物が均一にコーティングされた担体を得た。上記パラジウム塩水溶液 ($\text{pH}=11.0$) を 40 °C に保温し、それに上記のコーティング担体を含浸させて 2 時間保持し、パラジウムを吸着させた。それを 130 °C で 24 時間乾燥し、大気中で 6 0 0 °C で 3 時間焼成して実施例 1 の試料を得た。

【0010】(実施例 2) 硝酸パラジウム溶液 (Pd 分 4.4 重量%) 4.0 重量部を純水 1700 重量部で希釈して、Pd 換算で 1.76 重量部、 pH が 1.4 の溶液を得、これにアンモニア水を添加して pH が 10.7 となるように溶液を調製した。担体は、中和共沈法により作成したペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) O_3 の 50 重量部と、酸化セリウムにジルコニアを固溶させた耐熱性酸化物 ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$) O_3 の 20 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト質の耐熱性ハニカム担体にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物が均一にコーティングされた担体を得た。この担体を上記のパラジウム塩水溶液 ($\text{pH}=10.7$) に含浸させ、実施例 1 と同様にしてパラジウムを吸着させ、乾燥後、大気中で 250 °C で 3

時間焼成して実施例 2 の試料を得た。

【0011】(実施例 3) テトラアミンパラジウム硝酸塩水溶液 (Pd 分 4.6 重量% 溶液で、 $\text{pH}=8.5$) 23.9 重量部 (Pd 換算で 0.5 重量部) に純水 100 重量部を加え、アンモニア水を添加して pH が 11.2 となるように溶液を調製した。担体は、ペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) O_3 の 50 重量部と、市販の SrZrO_3 の 50 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト質の耐熱性ハニカム担体にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物が均一にコーティングされた担体を得た。この担体に上記のパラジウム塩水溶液 ($\text{pH}=11.2$) の全量を含浸させ、乾燥後、大気中で 6 0 0 °C で 3 時間焼成して実施例 3 の試料を得た。

【0012】(実施例 4) テトラアミンパラジウムジクロライド水溶液 (Pd 分 8.4 重量% で、 $\text{pH}=8.7$) 13 重量部にアンモニア水を加え、イオン交換して塩素イオンを取り除き、 pH が 12.0 の水溶液 127 重量部を得た。実施例 1 で用いたのと同じコーティング担体を用意し、その担体に上記のパラジウム塩水溶液 ($\text{pH}=12.0$) の全量を含浸させ、乾燥後、大気中で 250 °C で 3 時間焼成して実施例 4 の試料を得た。

【0013】(実施例 5) テトラアミンパラジウム硝酸塩水溶液 (Pd 分 4.6 重量%) 23.9 重量部 (Pd 換算で 0.5 重量部) に純水 100 重量部を加え、アンモニア水を添加して pH が 12.0 となるように溶液を調製した。担体は中和共沈法により作成したペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$) O_3 の 50 重量部と実施例 1 で用意した ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$) O_3 とを用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト質の耐熱性ハニカム担体にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物が均一にコーティングされた担体を得た。この担体に上記のパラジウム塩水溶液 ($\text{pH}=12.0$) の全量を含浸させ、乾燥後、大気中 250 °C で 3 時間焼成して実施例 5 の試料を得た。

【0014】(実施例 6) ヘキサアンミンテトラクロライド白金水溶液 (Pt 分 1.45 重量%) 34.5 重量部 (Pt 換算で 0.5 重量部) に純水 100 重量部を加え、アンモニア水を添加して pH が 11.3 となるように溶液を調製した。担体はペロブスカイト型複合酸化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) O_3 80 重量部と市販の SrZrO_3 20 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト質の耐熱性ハニカム担体にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱性酸化物が均一にコーティングされた担体を得た。この担体に上記の白金塩水溶液 ($\text{pH}=11.3$) の全量を含浸させ、乾燥後、大気中 6 0 0 °C で 3 時間焼成して実施例 6 の試料を得た。

【0015】(比較例 a) 硝酸パラジウム水溶液にアンモニア水を添加して pH を 6.9 に調整した点を除いて、実施例 1 と同様にして比較例 a の試料を得た。

(比較例 b) 硝酸パラジウム水溶液にアンモニア水を添加して pH を 8.5 に調整した点を除いて、実施例 1 と同様にして比較例 b の試料を得た。

(比較例 c) 硝酸パラジウム水溶液にアンモニア水を添加して pH を 9.7 に調整した点を除いて、実施例 1 と同様にして比較例 c の試料を得た。

【0016】(比較例 d) 硝酸パラジウム溶液 2.5 重量部を純水 100 重量部で希釈して pH が 1.7 の水溶液を得た。担体はペロブスカイト型複合酸化物($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}_3$)の 50 重量部と市販の Sr

ZrO_3 の 50 重量部とを用いて作成した実施例 3 と同じコーティング担体を用いた。他の条件は実施例 1 と同様にして比較例 d の試料を得た。

(比較例 e) 広く実用化されている自動車用三元触媒である Pt-Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を比較例 e とした。Pt-Rh の含有量は 0.43 重量部であった。これらの結果を表 1 にまとめて示す。

【0017】

【表 1】

No	出発系 [] の数値は重量部		貴金属	溶液 pH	焼成
	ペロブスカイト型酸化物	耐熱酸化物			
1	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[1.1]Pd	11.0	600°C
2	[80]($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[20]($\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$) O_2	[1.76]Pd	10.7	250°C
3	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50] SrZrO_3	[0.5]Pd	11.2	600°C
4	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[1.1]Pd	12.0	250°C
5	[50]($\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}$) ($\text{Co}_{0.38}\text{Fe}_{0.56}\text{Ru}_{0.06}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[0.5]Pd	12.0	250°C
6	[80]($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[20] SrZrO_3	[0.5]Pt	11.3	600°C
a	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[1.1]Pd	6.9	600°C
b	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[1.1]Pd	8.5	600°C
c	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50]($\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.05}$) O_2	[1.1]Pd	9.7	600°C
d	[50]($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) O_3	[50] SrZrO_3	[1.1]Pd	1.7	600°C
e		[100] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[0.43] Pt-Rh	1.8	250°C

【0018】これらの実施例の試料と比較例の試料を用いて、以下の条件で触媒活性を測定と耐久試験を行なった。

触媒活性の測定

ハニカム状(セル数 300/inch²) コージェライト担体に担持されたそれぞれの試料(直径 30 mm、長さ 50 mm)を下記のモデルガスにて活性を測定した。ガス

温度は触媒への入口ガス温度で示し、室温から昇温し、NO、CO、HC(C₂H₆+C₃H₈)のそれぞれが初期濃度の 50% に低下した温度を 50% 浄化温度とする。また、リッチガスとリーンガスはそれぞれ 1 秒毎に切り換えた。触媒を通るガス流の空間速度(SV)は 30,000/時間とした。

【0019】

	リッチガス	リーンガス
CO	2.6 %	0.7 %
HC(C ₂ 換算濃度)	0.19 %	0.19 %
H ₂	0.87 %	0.23 %
CO ₂	8 %	8 %
NO	0.17 %	0.17 %
O ₂	0.65 %	1.8 %

7

8

H₂O

1 0 %

1 0 %

N₂

残部

残部

【 0 0 2 0 】 耐久試験

上記のリッチガスとリーンガスを 5 秒毎に切り換えて 9 0 0 ℃ で 3 0 分、7 5 0 ℃ で 3 0 分のサイクルを 1 5 回繰り返して耐久試験を行なった。耐久試験後にも前記の方法で触媒活性を測定した。耐久試験前の触媒活性の測定結果と耐久試験後の触媒活性の試験結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 1 】
【 表 2 】

各試験での 5 0 % 浄化温度 (℃)

No.	初期			耐久後		
	NO	CO	HC	NO	CO	HC
実施例 1	2 0 7	2 0 4	2 1 5	2 6 8	2 7 4	2 8 7
実施例 2	1 4 0	1 5 0	1 5 1	2 2 1	2 1 8	2 3 3
実施例 3	2 1 5	2 1 7	2 2 3	2 7 1	2 6 6	2 7 8
実施例 4	1 3 6	1 3 2	1 3 8	2 0 7	2 2 7	2 2 8
実施例 5	1 5 6	1 4 1	1 5 5	2 1 1	2 2 7	2 3 2
実施例 6	1 8 6	1 5 8	1 5 8	2 6 0	2 2 5	2 5 7
比較例 a	2 3 6	2 2 7	2 4 2	3 7 0	3 3 2	3 4 9
比較例 b	2 5 3	2 4 5	2 5 6	3 7 4	2 8 8	3 3 2
比較例 c	2 3 3	2 2 5	2 3 6	4 3 2	3 6 5	3 8 2
比較例 d	3 1 7	3 0 6	3 4 1	> 5 0 0	3 9 4	3 9 3
比較例 e	1 9 8	1 9 3	2 0 8	2 5 9	2 6 3	2 7 6

【 0 0 2 2 】 表 1 の結果から明らかなように、各実施例 30 では 5 0 % 浄化温度が低く、各比較例では高い。